

W 2080 - 02

2

MICROPOROUS POLYETHYLENE FILM

Patent number: JP2002088188
Publication date: 2002-03-27
Inventor: KONDO TAKAHIKO; ADACHI MICHYUKI; IKEMOTO TAKASHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL CORP
Classification:
- **international:** C08J9/26; H01M2/16; H01M10/40; C08J9/00;
H01M2/16; H01M10/36; (IPC1-7): C08J9/26; H01M2/16;
H01M10/40; C08L23/06
- **european:**
Application number: JP20000281111 20000918
Priority number(s): JP20000281111 20000918

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002088188**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a microporous polyethylene film having a good permeability and high strengths, and especially suitable for separators of a lithium ion secondary battery.
SOLUTION: This microporous polyethylene film has 40-60% of porosity, 300-1500 g of thrust strength (expressed in terms of 25 &mu m), 0.1-0.3 &mu m average pore size, 1.40->=2.2 pore size-distribution index and 0.4-1.0 &Omega cm² electric resistance.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88188

(P2002-88188A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

(51)Int.Cl.
C 08 J 9/26
H 01 M 2/16
10/40
// C 08 L 23:06

識別記号
CES

F I
C 08 J 9/26
H 01 M 2/16
10/40
C 08 L 23:06

テマコード(参考)
4 F 0 7 4
P 5 H 0 2 1
Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2000-281111(P2000-281111)

(22)出願日 平成12年9月18日(2000.9.18)

(71)出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 近藤 孝彦

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 安達 理行

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業
株式会社内

(72)発明者 池本 貴志

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業
株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエチレン微多孔膜

(57)【要約】

【解決手段】 気孔率40~60%、突き刺し強度300g~1500g(厚さ25μm換算)、平均孔径0.1~0.3μm、孔径分布指数が1.40~2.2以上、電気抵抗が0.4~1.0Ωcm²であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

【効果】 本発明のポリエチレン微多孔膜は、良好な透過性能と高い強度を併せ持ち、特にリチウムイオン二次電池用セパレータに好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気孔率40～60%、突き刺し強度300～1500g（厚さ25μm換算）、平均孔径0.1～0.3μm、孔径分布指数が1.40～2.2、電気抵抗が0.4～1.0Ωcm²であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

【請求項2】 請求項1記載のポリエチレン微多孔膜からなる電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエチレン微多孔膜、およびその電池セパレータへの適用に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレン微多孔膜は精密濾過膜、電池用セパレータ、コンデンサー用セパレータ等に使用されている。特に近年では厚さ25μm程度のポリエチレン微多孔膜がリチウムイオン二次電池用セパレータに使用されている。リチウムイオン二次電池用セパレータには電池の高性能化に伴いその要求特性も高レベル化しており、特に最近では透過性の高い微多孔膜が要求されている。セパレータの透過性は、サイクル性、高温保存特性といった電池の寿命に関する特性と関係深い。寿命に関する特性では電池構造要因が大きいが、長期使用による電解液の分解物の発生とそれに伴うセパレータの目詰まりが性能低下を引き起こすことが知られており、リチウムイオン電池ではこの特性の改善が大きな課題となっている。従って、電池を長寿命化させるために、セパレータには平均孔径と孔径分布が大きく、透過性が優れているものが強く要求されている。

【0003】この他にもリチウムイオン二次電池用セパレータには、高強度、高安全性、低電気抵抗であることが望まれている。強度は、電極とセパレータを高速で巻き上げる捲回工程を有する電池の組立時に電極間の短絡不良などを起こしにくくするために必要な性能であり、突き刺し強度等で表せる性能である。特に近年では電池の高容量化に伴い、電極の活物質の詰め込み密度が上昇した堅い電極でも短絡しない高強度セパレータへの要求が強い。

【0004】また、近年のリチウムイオン二次電池の高出力、大容量化にともない、安全性も強く求められるようになった。安全性とは、電池内部が過熱した際にセパレータが溶融して電極を覆う被膜となり、電流を遮断し、それによって電池の安全性を確保する性能である。その際に、十分な被膜量を確保するためのセパレータの目付量を一定の値以上にする必要があり、これには微多孔膜の空孔量（気孔率）を適正な範囲にする必要がある。

【0005】さらに、上記物性バランスを保ちつつ、電池の大電流での放電性能や低温での放電性能を向上させるために、セパレータが電解液を保液した状態で流れる

イオンの抵抗をできるだけ小さくする必要があり、電解液を含ませた状態での電気抵抗値が低いセパレータが望まれている。従来、上記の個々の特性については改善する提案がされているが、全ての特性を満たすような電池セパレータ用微多孔膜はなかった。

【0006】例えば、透過性能の改善されたポリエチレン微多孔膜は特開平8-12799号公報、特開平5-310989号公報や特開平6-240036号公報等に開示されていたり、また特開平5-222236号公報、特開平5-222237号公報等に開示されている製造方法で生産しうることが知られている。特開平8-12799号公報の微多孔膜、特開平5-222236号公報、特開平5-222237号公報の製法による微多孔膜は透過性能に優れるものの、いずれも造核剤が含まれており、電池内部での副反応による電池性能低下が懸念される。また、この製法による微多孔膜はいずれも気孔率が高く、機械強度の低下をさけられないばかりか、ポリマーの目付量が少ないために、過熱溶融時の電流遮断が不十分である。

【0007】特開平5-310989号公報や特開平6-240036号公報では、機械強度と透過性能を改善した微多孔膜が開示されているが、大きな平均孔径と、広い孔径分布、高強度を同時に達成するには至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、透過性、機械強度等に優れ、電池用セパレータとして電池の生産性、出力特性、安全性を損ねることなく寿命特性を向上させることができるポリエチレン微多孔膜を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題に対して鋭意研究を重ねた結果、特定の平均孔径、孔径分布、気孔率、機械的強度、電気抵抗を有するポリエチレン微多孔膜が、電池の生産性、安全性、出力特性を損ねることなく寿命特性を向上しうることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち本発明は、

(1) 気孔率40～60%、突き刺し強度300～1500g（厚さ25μm換算）、平均孔径0.1～0.3μm、孔径分布指数が1.40～2.2、電気抵抗が0.4～1.0Ωcm²であることを特徴とするポリエチレン微多孔膜。

(2) 上記(1)のポリエチレン微多孔膜からなる電池用セパレータ、に関する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の微多孔膜はポリエチレンからなる。ここでいうポリエチレンとは、重量平均分子量が好ましくは10万～400万の高密度ポリエチレンである。また、このポリエチレンはエチレン単位に対してプロピレン、ブテン、ベンゼン、ヘキセン、オクテン等のα-オレフィンの単位を4

モル%以下の割合で含む共重合体（線状共重合ポリエチレン）であってもよい。また、ブレンドや多段重合などの手段によって重量平均分子量を好ましい範囲に調節したものでもかまわなく、好ましくは重量平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンと重量平均分子量50万以下の高密度ポリエチレンのブレンド物である。

【0011】さらに、これらに中密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、EPR等のポリオレフィンをブレンドしたものでもかまわない。本発明の微多孔膜の平均孔径および孔径分布指数は、ハーフドライ法によって測定される値であって、平均孔径は0.1~0.3μmであり、好ましくは0.12~0.2μmである。0.1μmより小さいと電池の長期使用による電解液の分解物の発生と、それに伴うセバレータの目詰まりが性能低下を早く引き起こし、0.3μmより大きいと短絡不良などを起こす可能性がある。また、孔径分布指数は最大孔径と平均孔径の比であり、1.40~2.2であって、好ましくは1.45~2.2、さらに好ましくは1.48~2.0である。1.40より小さいと、この場合もセバレータの目詰まりによる性能低下を起こす可能性がある。

【0012】このように、微多孔膜の孔径と孔径分布を適度な範囲にすることにより、電池の長期使用による電極や電解液の分解物の発生とそれに伴うセバレータの目詰まりが抑えられ、電池の性能低下が起こりにくくなつた。なお、最大孔径の表し方としてバブルポイント法もよく知られている。本発明のポリエチレン微多孔膜のバブルポイントは4.5kg/cm²以下が好ましく、さらに好ましくは4.2kg/cm²以下である。

【0013】本発明の微多孔膜の厚さは10~30μmが好ましく、電極量を多くした高容量電池には10~25μmがさらに好ましく、特に10~23μmがさらに好ましい。気孔率は40%~60%、好ましくは40%~55%の範囲にある。気孔率が40%未満では電解液の保液量が十分ではなく、一方60%を超えると十分な機械強度が得られず、また、目付量も減るため電池セバレータとしての安全性も低下する可能性がある。

【0014】目付量は微多孔膜1m²当たりの重量で表される数値であって、10g/m²以上が好ましく、さらに好ましくは11g/m²以上である。厚さ、気孔率が上記範囲内で目付量が11g/m²以上あれば、電池内部が過熱した際にセバレータが溶融して電極を覆う被膜量が十分あり、過充電時などの安全性が向上する。また、本発明の微多孔膜の突き刺し強度は厚さ25μm換算で300~1500gであり、好ましくは350~1500gである。300g未満では、電池用セバレータとして使用した場合に、脱落した活物質等によってセバレータが破れ、短絡を起こす可能性がある。

【0015】電気抵抗は1.0Ωcm²以下であり、さらに好ましくは0.4~1.0Ωcm²である。1.0

以下であることによって、電池の高出力放電特性や低温での放電特性が大きく改善される。次に本発明のポリエチレン微多孔膜の製造例について説明する。この発明の膜は、例えば下記の(a)~(d)の工程によって作られる。

(a) 前記載の任意のポリエチレンまたは二種類以上のポリエチレンのブレンド物を有機液状物、無機フィラー及び添加剤とともに造粒する工程。

10 (b) (a) 工程で得た混合物を、先端にT-ダイを装着した押出機中で溶融混練し、T-ダイから押し出しシート状に成形する工程。

(c) (b) で得たシート状成型物より、有機液状物と無機フィラーを抽出除去する工程。

(d) (c) の成型物を、1枚のまま、或いは数枚重ねて、二軸に延伸処理する工程。2枚重ねることが好ましい。

【0016】本発明の製造工程をさらに詳しく説明する。工程(a)において混合ポリエチレン、有機液状体、無機フィラーの合計重量に対する混合ポリエチレン

20 の割合は10~60重量%、有機液状体と無機フィラーの割合の合計は40~90重量%である。混合ポリエチレンの割合が10重量%未満では強度が低く、60重量%を越えると押出成形時の流動性が悪くなり成形加工が困難となる。有機液状体としてはフタル酸エステルやセバシン酸エステル等のエステル類や流動パラフィン等が挙げられ、それらを単独で用いても或いは混合物で用いてもよい。無機フィラーとしては、シリカ、マイカ、タルク等が挙げられ、それらを単独で用いても或いは混合物で用いてもよい。

30 【0017】工程(d)において二軸延伸する場合、延伸温度110~140℃の範囲で縦方向に3倍~10倍、好ましくは4倍~8倍延伸し、それに続いて横方向に1.5倍~5倍、好ましくは1.8倍~3倍延伸する。このとき、縦延伸倍率/横延伸倍率=2.0以上となるようにし、かつ、縦延伸速度を100%/秒以上、横延伸速度を10%/秒以下とすることが好ましい。本発明において、膜の強度、気孔率、平均孔径、孔径分布、電気抵抗を特定の範囲にコントロールするための方法としては、上記したような特定の延伸法を用いる方法が最も優れている。

40 【0018】これについて理由は定かではないが、まず、縦方向に高速、高倍率で延伸することにより高強度を実現し、続いて横方向の低速延伸で孔径、孔径分布等を適切な範囲に調節することができるためと考えられる。さらに、延伸に続いて、または後に、熱固定あるいは熟緩和等の熱処理を行ってもかまわない。

【0019】

【発明の実施の形態】次に実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ(尾崎製作所: PEACOCK No. 25)にて測定した。

(2) 気孔率

20 cm角のサンプルをとり、その体積と重量から次式を用いて計算した。

$$\text{気孔率} (\%) = (\text{体積} (\text{cm}^3) - \text{重量} (\text{g}) / \text{ボリエチレンの密度}) / \text{体積} (\text{cm}^3) \times 100$$

(3) 突き刺し強度

カトーテック製KES-G5ハンディー圧縮試験器を用いて、針先端の曲率半径0.5 mm、突き刺し速度2 m/m/secの条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重(g)を測定した。測定値に25(μm)/膜厚(μm)を乗じることによって25 μm換算突き刺し強度(g)とした。

(4) 透気度

JIS P-8117準拠のガーレー式透気度計にて測定した。

(5) 平均孔径、最大孔径(ハーフドライ法)

ASTM F-316-86に準拠し、エタノールを使用して測定した。

【0020】(6) 孔径分布指数

ハーフドライ法で得られた最大孔径と平均孔径から算出した。孔径分布指数=最大孔径(μm)/平均孔径(μm)

(7) 電気抵抗

安藤電気製LCRメーターAG-43と図1に示したセルを用いて1 kHzの交流にて測定し、次式で算出した。

$$\text{電気抵抗} (\Omega \text{cm}^3) = (\text{膜が存在するときの抵抗値} - \text{膜が存在しないときの抵抗値}) \times 0.785$$

なお、電解液: プロピレンカーボネートとジエトキシタンの混合溶液(50/50容量%)中に過塩素酸リチウム1 mol/リットルを溶解した、電極: 白金黒電極、極板面積: 0.785 cm²、極間距離: 3 mmの条件で測定した。

【0021】(8) サイクル試験

LiCoO₂を正極活物質とし、グラファイトおよびアセチレンブラックを導電剤とし、フッ素ゴムを接着剤とし各々LiCoO₂:グラファイト:アセチレンブ

ラック:フッ素ゴム=88:7.5:2.5:2の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドベーストとしてAl箔に塗布乾燥したシートを正電極として用い、ニードルコークス:フッ素ゴム=95:5の重量比で混合したものをジメチルホルムアミドベーストとしてCu箔に塗布乾燥したシートを負電極として用い、電解液としてプロピレンカーボネートとブチロラクトンの混合溶媒

(体積比=1:1)にホウフ化リチウムを1.0 Mの濃度で調整した液を用いてリチウムイオン電池を製造した。この電池を温度25℃の条件下で、充電電流1 A

で充電終止電圧4.2 Vまで充電を行い、放電電流1 Aで放電終止電圧3 Vまで放電を行い、これを1サイクルとして充放電を繰り返し、初期容量に対する500サイクル後の容量の割合を容量保持率として表した。

(9) 安全性試験(過充電試験)

前記サイクル試験と同様の電池を作成し、この電池を4.2 Vで5時間充電したあと、さらに定電流で過充電を行った。過充電によって電池の内部温度は上昇し、130℃付近に達するとセバレータが溶融して孔が閉塞するために電流が遮断されるが、その時に、電流漏れがない場合を○、電流漏れがある場合を×とした。

【0022】

【実施例1】平均分子量200万の超高分子量ポリエチレン12重量%、平均分子量28万の高密度ポリエチレン12重量%、平均分子量15万の直鎖状低密度ポリエチレン16重量%、フタル酸ジオクチル(DOP)42.4重量%、微粉シリカ17.6重量%を混合造粒した後、T-ダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ90 μmのシート状に成形した。該成形物からDOPと微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を2枚重ねて118℃に加熱のもと、縦方向に5.3倍(延伸速度1000%/秒)延伸した後、横方向に1.8倍(延伸速度2%/秒)延伸した。得られた膜の物性、またこれをセバレータとして用いた電池の特性を表1に記載した。

【0023】

【実施例2】平均分子量200万の超高分子量ポリエチレン9重量%、平均分子量28万の高密度ポリエチレン9重量%、平均分子量15万の直鎖状低密度ポリエチレン1.2重量%、フタル酸ジオクチル(DOP)49.5重量%、微粉シリカ20.5重量%を混合造粒した後、T-ダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ90 μmのシート状に成形した。該成形物からDOPと微粉シリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を2枚重ねて118℃に加熱のもと、縦方向に4.5倍(延伸速度1000%/秒)延伸した後、横方向に1.8倍(延伸速度2%/秒)延伸した。得られた膜の物性、またこれをセバレータとして用いた電池の特性を表1に記載した。

【0024】

【実施例3】実施例1と同様に微多孔シートを作製し、該微多孔膜を2枚重ねて115℃に加熱のもと、縦方向に4.5倍(延伸速度1000%/秒)延伸した後、横方向に2.2倍(延伸速度2%/秒)延伸した。得られた膜の物性、またこれをセバレータとして用いた電池の特性を表1に記載した。

【0025】

【実施例4】実施例2と同様に微多孔膜を作製し、該微多孔膜を2枚重ねて128℃に加熱のもと、縦方向に4.5倍(延伸速度1000%/秒)延伸した後、横方

向に1.8倍（延伸速度2%/秒）延伸した。得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表1に記載した。

【0026】

【比較例1】実施例1と同様に微多孔膜を作製し、該微多孔膜を2枚重ねて118℃に加熱のもと、縦方向に5.3倍（延伸速度1000%/秒）延伸した後、横方向に1.8倍（延伸速度20%/秒）延伸した。得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表1に記載した。

*10

*【0027】

【比較例2】実施例1と同様に微多孔膜を作製し、該微多孔膜を2枚重ねて118℃に加熱のもと、縦方向に4倍（延伸速度1000%/秒）延伸した後、横方向に4倍（延伸速度20%/秒）延伸した。得られた膜の物性、またこれをセパレータとして用いた電池の特性を表1に記載した。

【0028】

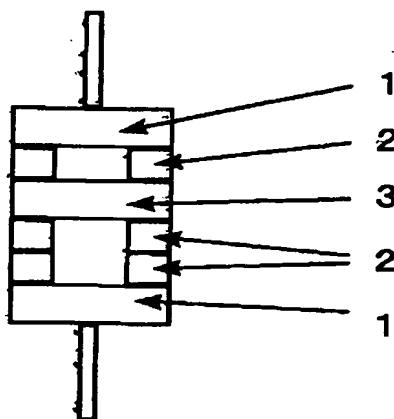
【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
厚さ	μm	22	22	23	22	22	23
気孔率	%	50	50	55	45	50	64
目付量	g/m ²	11	11	10.5	11.5	11	8
突刺強度	g	350	320	290	320	350	260
	g(25 μ換算)	397	363	330	363	397	282
透気度	秒/100cc	65	59	50	80	100	35
平均孔径	μm	0.12	0.13	0.15	0.12	0.10	0.14
孔径分布指数		1.51	1.51	1.60	1.48	1.3	1.70
電気抵抗	Ω cm ³	0.85	0.80	0.75	0.90	1.1	0.75
サイクル試験	500サイクル容量%	90以上	90以上	90以上	90以上	80以下	-
過充電試験		○	○	○	○	○	×

【0029】

【発明の効果】本発明のポリエチレン微多孔膜は、良好※二次電池用セパレータに好適である。

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成12年10月6日(2000.10.6)

6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】電気抵抗測定における組立の概略図

【符号の説明】

1 電極2 外径2cm、内径1cm、厚み1mmのテ
* フロンパッキン3 膜

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F074 AA17 AA18 AA19 AA20 AA21
CB03 CB13 CB31 CC22X
CC24X CC26X CC29Y CC45
DA02 DA03 DA08 DA24 DA49
5H021 CC08 EE04 HH00 HH02 HH03
5H029 AJ06 AJ11 AJ12 AJ14 AK03
AL06 AM03 AM04 AM05 AM07
DJ04 DJ14 EJ12 HJ00 HJ06
HJ09 HJ20